

PAINEL 20

Obtenção de Óxido de Ítrio de Elevada Pureza por Troca Iônica

Leonardo de Almeida Magalhães
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Ronaldo Luiz C. dos Santos
Orientador, Eng^o Químico, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras-raras (ETR) têm relevante importância no setor industrial contemporâneo, sendo amplamente empregados nas áreas de informática, eletrônica, eletroeletrônica, cerâmica e óptica (1, 2). Esses elementos químicos, que têm uma localização especial na tabela periódica, possuem propriedades muito semelhantes que dificultam a sua separação. O ítrio pertence ao subgrupo do escândio e, pelas suas propriedades químicas e geoquímicas, é incluído, como o escândio, no grupo das terras-raras (1-4).

O óxido de ítrio é o mais importante composto comercial do ítrio. Sua maior aplicação encontra-se na área de cerâmicas especiais, na estabilização da zircônia, bem como em sensores de oxigênio e em gemas sintéticas. Outras aplicações significantes podem ser: em fósforos, em tubos catódicos de televisões coloridas e monitores de computadores, na produção de "garnets" de ferro e ítrio, esses elementos são eficientes filtros de microondas, transdutores de energia acústica e, quando dopados com neodímio (Nd), representam um dos mais efetivos "lasers" utilizados atualmente (2). O ítrio, devido às

suas aplicações, é cada vez mais crescente a demanda desse composto com pureza elevada.

2. OBJETIVO

O objetivo do estudo foi separar e purificar (mín. 99,0%) o ítrio a partir de uma amostra representativa de cloretos de terras-raras pesadas. Essa amostra, aqui denominada CTP, resultou do tratamento preliminar com extração por solventes de soluções provenientes do processamento hidrometalúrgico da monazita, realizado pela NUCLEMON.

3. METODOLOGIA

Utilizou-se como solução de carga (alimentação) o volume de, 400 ml da amostra CTP de concentração 0,12 M, em termos de óxidos totais de terras-raras (OTR) e acidez livre de 0,1 M em HCl. A solução de eluição foi o ácido nitrilotriacético (NTA) tamponado com solução ácido acético/acetato nas condições correspondentes a : 5000 ml de NTA 0,0045 M em pH=3,80; 5000 ml de NTA 0,0100 M em pH=6,95; 10000 ml de NTA 0,0100 M em pH=7,03. A coluna de troca com 3,2 cm de diâmetro interno, 80,0 cm de altura e 8 cm² de área da seção transversal foi preenchida com a resina AMBERLITE IR-120 (0,50-0,14 mm), que fora previamente condicionada em pH=6.

Ajustou-se o pH da solução-alimentação até 1,0 com adição de hidróxido de amônio diluído na razão 1:5, ressaltando-se que em pH superior a 1,0, ocorreu a precipitação dos hidróxidos de TR.

O processo consistiu basicamente na alimentação da coluna através da percolação descendente da solução de carga, na vazão de 2ml/min.; seguida de uma lavagem, (na mesma vazão), com 500 ml de H₂O deionizada e das etapas de carregamento e lavagem. A presença de terras-raras no percolado foi investigada pela precipitação dos seus oxalatos com a adição de ácido oxálico 3% (p/v). Após precipitação completa, os oxalatos de TR foram filtrados, secos, calcinados

e pesados para contabilização no balanço de massas. A etapa de eluição foi realizada com a adição das soluções de NTA por ordem crescente de pH e concentração (técnica de gradiente de pH e concentração). Depois de coletar todas as frações, adicionou-se um volume estequiométrico de solução 6 M de HCl, até alcançar o valor de pH=1,5. A solução foi aquecida a 60°C, e a precipitação dos oxalatos de terras-raras ($TR_2(C_2O_4)_3$) foi obtida mediante a adição de ácido oxálico 3% (p/v) até a precipitação completa. Os oxalatos, após decantação e resfriamento, foram filtrados (por gravidade), separadamente, com posterior secagem e calcinação, durante 2 h, à temperatura de 1000°C. O acompanhamento analítico do processo foi efetuado por gravimetria (determinação da massa de óxidos de terras-raras), e a determinação da composição elementar das frações através de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivo (ICP-AES).

4. RESULTADOS

Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 1, e mostrados na Figura 1 sob a forma do perfil de separação dos elementos e da composição das frações enriquecidas.

Tabela 1 - Tabela do pH de equilíbrio e composição das frações enriquecidas

Fr *	Composição das Frações (%)						pH	(g)
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y		
1	0,82	18,44	4,57	16,22	1,91	58,04	3,6	0,0346
2	0,83	13,53	4,99	15,70	2,05	62,91	3,6	0,0527
3	0,79	14,38	4,81	15,81	2,06	62,14	3,7	0,0798
4	0,95	19,48	6,63	20,73	2,76	49,44	4,2	0,9108
5	1,54	25,36	7,76	14,43	0,21	50,70	4,8	0,7424
6	2,09	19,37	3,05	2,76	0,10	72,62	4,8	0,7747
7	0,42	1,52	0,17	0,72	0,13	97,03	5,7	2,5581
8	0,03	0,01	0,08	0,07	0,15	99,67	5,9	1,7611
Al**	0,71	10,80	4,42	5,42	0,40	78,24	1,0	7,1052
Percolado								0,1288
Total								7,0430
Recuperação								99,12 %

* Fr = Frações

**Al = Alimentação (CTP)

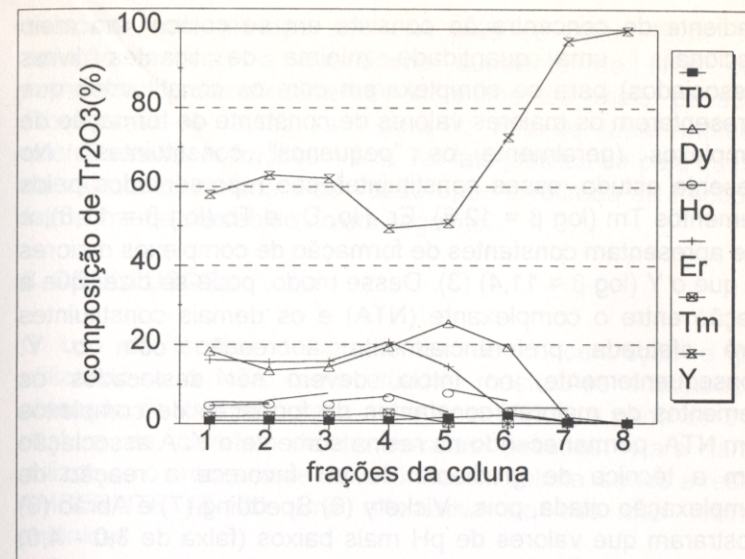


Figura 1 - Perfil de separação dos elementos Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Y de uma amostra de cloretos pesados das TR, utilizando-se o eluente NTA

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tradicionalmente, os processos de separação dos ETR por troca iônica utilizam como eluente o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). Seu uso é justificado pela significativa diferença das constantes de formação dos complexos com EDTA entre alguns dos ETR adjacentes (3,5,6). Entretanto, a utilização do eluente EDTA para a separação de uma amostra de cloretos de terras-raras pesadas nem sempre é recomendada. O ítrio, quando da utilização de outros complexantes, tais como DTPA, HEDTA e NTA, é deslocado para a última posição na sequência de saída da coluna. Na eluição com EDTA, no entanto, o ítrio é eluído junto com os demais elementos pesados, dificultando, assim, sua purificação.

A utilização das técnicas de eluição, por gradientes de pH e concentração, são indicadas quando se deseja separar constituintes de menor proporção na mistura. A técnica de

gradiente de concentração consiste em se colocar, no meio reacional, uma quantidade mínima de ligantes livres (dissociados) para se complexarem com os constituintes que apresentarem os maiores valores de constante de formação de complexos (geralmente os "pequenos" constituintes). No presente estudo, esses constituintes são representados pelos elementos Tm ($\log \beta = 12,5$), Er, Ho, Dy e Tb ($\log \beta = 11,8$), e que apresentam constantes de formação de complexos maiores do que o Y ($\log \beta = 11,4$) (3). Desse modo, pode-se dizer que a reação entre o complexante (NTA) e os demais constituintes será efetuada preferencialmente à reação com o Y. Consequentemente, no início, devem ser deslocados os elementos de maiores constantes de formação de complexos com NTA, permanecendo na resina somente o Y. A associação com a técnica de gradiente de pH favorece a reação de complexação citada, pois, Vickery (6) Spedding (7) e Abrão (8) mostraram que valores de pH mais baixos (faixa de 3,0 - 4,0) favorecem a saída dos elementos pesados, ou ainda, à medida que aumenta-se o valor de pH consegue-se eluir, preferencialmente, os elementos mais leves. Utilizando-se esse princípio, pode-se prever que a eluição obedecerá, na ordem de saída da coluna, a sequência dos elementos Tm, Er, Ho, Dy, Tb e Y. A Tabela 1, correlacionada com a Figura 1, mostra, além da composição percentual de cada elemento, o valor de pH de cada fração coletada. Dessa forma, fornece o indicativo para a utilização de soluções com pH inferior a 3,8 para um início da eluição, carregando menores proporções de ítrio. Seguindo essa linha de raciocínio, até a fração 4, vê-se que ocorre a saída quase que total do Tm; enquanto que, até a fração 6, ocorre a dos elementos Er, Ho, Dy e Tb. A fração 7 apresenta um teor de pureza da ordem de 97% de Y_2O_3 com pequenas contaminações de Dy, Er e Tb. A fração 8 mostrou-se pura, da ordem de 99,6% em Y_2O_3 .

As massas obtidas nas frações 7 e 8 correspondem, respectivamente, a 36,32 % e a 25,01 % do total dos óxidos recuperados. Avaliando a retirada do Y, esperava-se uma purificação mais significativa desse elemento, pois, como fora dito anteriormente, com o complexante NTA, o Y é o último elemento a ser eluído. Sugere-se, assim, a utilização de

soluções mais diluídas em NTA para se deixar "livre", em solução, apenas a quantidade suficiente de NTA para complexar preferencialmente os elementos mais pesados. Observando-se, ainda, a Figura 1, nota-se uma anomalia ocorrida entre as frações 4 e 5. Tal fato justifica-se pela quebra da válvula controladora da vazão após a retirada da fração 3, fato somente percebido no dia seguinte.

6. CONCLUSÕES

O uso da técnica de gradientes de concentração e pH, utilizando-se o NTA como eluente, mostrou-se adequado à obtenção de ítrio de pureza superior a 99,0%, a partir de uma mistura de cloretos de terras-raras pesadas. Para tanto, utilizou-se o processo de troca iônica em coluna, sendo a resina AMBERLITE IR-120 uma alternativa ao uso das resinas aniônicas.

Foi possível obter uma fração de óxido de ítrio de pureza mínima de 99,67%, em relação aos demais ETR pesados. O processamento permitiu atingir recuperações globais em termos de óxidos totais de terras-raras da ordem de 99%, considerando-se as variadas operações unitárias envolvidas no processo.

A vazão de carregamento de 2ml/min, correspondente a um fluxo de $0,25 \text{ ml/min.cm}^2$, mostrou-se excessiva: cerca de 2% do total de óxidos alimentados foram recuperados no percolado da alimentação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro, ao químico Maurílio F. Menezes, pela colaboração e discussões teóricas efetuadas ao longo do trabalho; aos pesquisadores Luis Gonzaga S. Sobral e Ronaldo Luiz C. dos Santos, pelas sugestões e correções; e à química Maria Cristina B. Quaresma, pelo controle analítico.

BIBLIOGRAFIA

1. ABRÃO, A. *Química e tecnologia de separação das terras-raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994 (Série de Tecnologia Mineral, 66).
2. *TEMA - Tecnologia e Materiais*, Rio de Janeiro, n.3, out. 1994.
3. MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*, New York: Reinhold, 1963.
4. SPEDDING, F. H., DAANE, A. H. *The Rare earths*, 2^a ed., New York: Robert E. Krieger, 1971.
5. COELHO, G. M. A. *Análise de misturas de lantanídeos por cromatografia de troca iônica e fotocolorimetria contínua com arsenazo III*. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1990.
6. VICKERY, R.C. Separation of the lanthanons by ion exchange : a comparison of eluentes Journal Chemical Society, London, p. 4357-63, 1952.
7. SPEDDING, F. H., VOIGT, A. F., GLADROW, E. M., et al. The separation of rare earths by ion exchange. I. Cerium and Yttrium, J. Am. Chem. Soc., v. 69, p. 2777-81, nov., 1947.
8. QUEIROZ, C. A. S., ABRÃO, A. Conditions for the ion exchange separation of gadolinium and samarium from a mixed rare earths carbonates. In: Simposio Anual da ACIESP, 10, São Paulo. Anais. Publicação ACIESP, n. 50, p. 33-49, 1986.

PAINEL 21

Captação de Cádmiu por Sargassum sp Imobilizada

Márcia Regina Daniel da Silva
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Márcia Monteiro Machado Gonçalves
Orientadora, Eng. Química, M.Sc.

DESTAQUE

1. INTRODUÇÃO

O cádmio é um metal que não possui função biológica conhecida e é extremamente tóxico aos seres vivos mesmo a baixas concentrações (1). Sua absorção no organismo humano pode se dar através do trato intestinal ou respiratório.

Vários estudos vêm sendo realizados em busca de novas alternativas de tratamentos biológicos para efluentes contendo cádmio, uma vez que os processos comumente empregados não são completamente eficientes. O uso de resinas é uma alternativa cada vez mais estudada. Diferentes tipos de biomassas têm sido avaliadas como resinas biológicas na captação do metal. Dentre elas, podemos destacar as leveduras (*Saccaromyces cerevisie*) (2), bactérias (*Micrococcus luteus*) (3) e macroalgas marrons (*Sargassum natans* e *Ascophylum nodosum*) (2).

Estudos demonstraram que a alga *Sargassum sp*, coletada no litoral nordestino brasileiro, possui uma alta captação de cádmio de soluções aquosas (em torno de 100 mg Cd²⁺/g de